

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-053087

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

(21)Application number : 04-199930

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 27.07.1992

(72)Inventor : OGURA TOYOJI

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE MATERIAL FOR CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrode material for capacitor which is constituted by including Al and either one of valve metals Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V etc., or a plurality of them, dissolving Al which is a ground of an alloy with a dendritic structure of Al and an intermetallic compound in the Al ground, and allowing the intermetallic compound part to remain for increasing a surface area.

CONSTITUTION: An electrode material for capacitor is obtained by positively utilizing that there are two structure, namely a structure which can be dissolved easily and a structure which cannot be dissolved easily of an intermetallic compound part and a ground part in an alloy containing Al and either one type or a plurality of types out of valve metals Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, and V without controlling etching as conventionally done. A material consisting of two structures which are different in terms of metal is dissolved by a liquid solution containing Al which is the same constituent as the ground with a higher concentration than that of a normal etching liquid, thus allowing only the intermetallic compound which cannot be dissolved easily to remain and then enlarging the surface area.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-53087

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/04

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7924-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-199930

(22)出願日 平成4年(1992)7月27日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 小倉 豊史

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54)【発明の名称】 コンデンサ用電極材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 Alと他の弁金属Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V等のいずれか1種もしくは複数種を含み、Al素地中にAlと金属間化合物の樹枝状組織を持つ合金の、素地であるAlを溶解し、金属間化合物部分を残存させることにより表面積を拡大してなるコンデンサ用電極材料を提供する。

【構成】 これまでのようにエッチングを制御するのではなく、Alと他の弁金属Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V等のいずれか1種もしくは複数種を含む合金中の金属間化合物部分と素地部分の2つの組織が、溶解され易い組織と溶解されにくい組織があることを積極的に利用しコンデンサ用電極材料を得る。金属的に異なる2つの組織からなる材料を素地と同じ成分のAlを通常のエッチング液より高濃度で含む溶液によって溶解しにくい金属間化合物だけを残存し、表面積を拡大してなるコンデンサ電極材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Alと他の弁金属Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V等のいずれか1種もしくは複数種を含み、Al素地中にAlと金属間化合物の樹枝状組織を持つ合金において、素地であるAlを溶解し、金属間化合物部分である樹枝状組織を残存させ、これによって表面積を拡大することを特徴とするコンデンサ電極用材料の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載における該Al合金のエッチングで、0.05～70wt%硫酸、0.05～30wt%塩酸、2.5～18wt%Alを含む液でエッチング処理することを特徴とするコンデンサ電極用材料の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載における該Al合金のエッチングで、0.05～70wt%磷酸、0.05～30wt%塩酸、2.5～18wt%Alを含む液で処理することを特徴とするコンデンサ電極用材料の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載における該Al合金のエッチングで、0.05～70wt%ほう酸、0.05～30wt%塩酸、2.5～18wt%Alを含む液で処理することを特徴とするコンデンサ電極用材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はAl合金をエッチング処理したコンデンサ用電極材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは静電容量を向上するため、原材料となるAl箔をエッチングすることで、利用可能な表面積を拡大してきた。表面積拡大率の向上は、様々なエッチングプロセスの改善とAl箔に添加した元素による改善によってなされてきた。これまでのエッチング箔において、表面積拡大をするためには細かく均一な孔数と適切な孔径、さらには深さ方向に均一性が必要であった。エッチングプロセスやAl箔の開発によってより細かく均一な孔数と孔径が得られるように改善されているが、そのエッチングビットの発生世代や開始位置を完全にコントロールするところまでにはいならず、エッチングの初期段階で大きな表面積を得られたとしても、さらなる表面積拡大のためのエッチングの進行とともにエッチングビットが集中し、表面付近の脱落を起こし最終的に大きな表面積を得ることはできない。

【0003】従来、Al箔及びAl合金箔をエッチングすると、浅いエッチングではほぼ均一なエッチング層を維持できるが、高い静電容量を得るため深いエッチングを施した場合、表面積には寄与せずむしろ著しく低下させるエッチングビットが表面付近に集中して発生し、これが進むと金属部分の脱落を生じていた。エッチングにおいて、交流によるものか直流によるものかによりエッチングビットの成長は異なるが、いずれの方法によって

も現状より大きな表面積を得ることが難しく、これを解決するにはエッチングビットを均一に分布させることが必要である。

【0004】これまで高い誘電率を持つ元素を添加し、高い静電特性を示すと考えられる合金開発は進められてきたが、従来のエッチング方法ではエッチングビットの集中が発生し、表面より脱落を起こし表面積の拡大が容易に進まず従来の高純度Alの静電容量に及ばなかった。該Al合金においても同様であり、従来のコンデンサ電極用高純度Alに用いられるエッチング処理では合金添加の効果も無く、得られる静電容量は低いままであった。また、該Al合金は樹枝状組織を表面積拡大に利用すべく開発されたものであるが、樹枝状組織を表面積拡大に安定に寄与させ、本来持つ静電容量を得る十分なエッチング方法も見出せていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】該Al合金の特性を最大限利用するためには、樹枝状組織と周囲のAl素地の金属組織学的違いを利用したエッチング方法が無く、エッチングの進行にともない表面付近よりの樹枝状組織の脱落が激しく、より深いエッチングを施しても静電容量は期待するほど高い値は示さなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の問題点を吟味し、高い静電容量を得られる様々なAl合金について各種のエッチングを施し実験ならびに検討を加えた。この結果、Alと他の弁金属Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V等のいずれか1種もしくは複数種を含み、Al素地中にAlと金属間化合物の樹枝状組織を持つ合金の素地であるAlを溶解し、金属間化合物部分を残存させ、これにより表面積を拡大してなるコンデンサ用電極材料の製造を可能にした。

【0007】これまでのように、エッチングを制御するのではなく金属中に存在する溶解され易い組織と溶解されにくい組織があることを積極的に利用し、エッチングによって残存させる部分（樹枝状組織）と溶解させる部分（Al素地）を金属組織的に分けることで可能にしている。この時のエッチング条件は素地であるAl金属の溶解性と金属間化合物の溶解性の差が大きく出るような溶液を用いる。

【0008】これを実現するためには、エッチング液中の硫酸、磷酸、ほう酸等のエッチング時の抑制因子となる成分を含むことと、Al濃度を高く維持する必要がある。

【0009】

【作用】以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】Al素地中にAlと他の弁金属Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V等との金属間化合物を細かい組織として持つ合金を、エッチングによって金属間化合物以外の部分であるAl素地を溶解し、表面積拡大を行

う。この時のエッチング条件は素地であるAl金属の溶解性と金属間化合物の溶解性の差が大きく出るような溶液を用いる。

【0011】これを実現するためには、エッチング液中の硫酸、磷酸、ほう酸等のエッチング時の抑制因子となる成分を含むと、Al濃度を高く維持する必要がある。従来のエッチング液は、1.0~2.0wt%のAlを含むが本発明で用いるエッチング液は2.5~18wt%の高濃度であり、この液でのエッチングは従来と異なるエッチング挙動を示す。こうしたエッチング液では、エッチング電流が直流、交流、パルスにおいてもその機構は若干異なるが得られる形状は同様のものとなる。エッチングの進行している近傍のAl濃度が浴槽全体のAl濃度と余り差がないため、溶解力が弱く金属組織的に溶解し易い部分へエッチングが進むようになるためである。さらに抑制因子である硫酸、磷酸、ほう酸の少くとも1種を0.05~70wt%を加えることで金属組織的に忠実に樹枝状組織を残し、樹枝の接合部分を保護するため高い静電容量を得られるようになる。

【0012】もともと純Alに比べ金属間化合物は化学的に安定でエッチングされ難く、この差を最大限に利用し両組織が共存した場合に、Alだけを選択的に溶解されるようにエッチングすることで可能となる。これにより、Alのエッチングのようにエッチングの進行とともに必要以外の部分の溶解を起こすことはなく脱落も発生しない。金属組織に忠実に表面積を拡大し、制御的に有利な材料となるため、従来の方法のものより歩留まりが大幅に改善される。

【0013】拡大される表面積は、エッチング後残存する金属間化合物の形状で決定される。金属間化合物の形状はその金属の鋳造、塑性加工、熱処理で決定され、金属材料としての組織が表面積のほとんどを決定する。

【0014】本発明は、金属間化合物と素地金属の異なる2つ以上の金属組織を持つ材料からエッチングによって金属間化合物を掘り起こしてなるコンデンサ用電極材

料であり、このためエッチング液中に含まれる溶解すべき素地金属の濃度を高くすることで、金属間化合物部分を残存させる方法は本発明と同様の考え方によるものとする。例えば密接に存在する球状のAlとTiの金属間化合物と、素地Alが存在する組織で、エッチング抑制成分を添加しAl濃度を高い液でエッチングすることで数珠のように接合した構造をもつ材料を得ることができる。また、エッチングの制御のためにPb, Cu, Si, Fe, Bi, Mn, Ni, Cr等を含んだ金属間化合物と金属素地とで構成される材料のエッチングに関しても本発明の効果は十分期待できる。

【0015】

【実施例】以下に該Al合金においてエッチングしてなるコンデンサ用電極材料の実施例を示す。エッチング前に表1に示す各電極材料を、10wt%水酸化ナトリウム組成液中30℃で10分間処理し、10%硝酸組成液で10分間処理した。比較例No. 1, 2, 3の一般的なエッチングは、10wt%塩酸と0.9wt%Alの液組成で70℃、0.02A/cm²の電流密度で、5分間通電した。実施例No. 4, 5は本発明によるエッチングで20wt%硫酸と10wt%塩酸、8wt%Alの組成液で行った。

【0016】陽極酸化処理条件は、液としてほう酸アンモニウム80g/lの水溶液を用い、液温60℃、電圧は20Vで行った。陽極酸化処理で20Vに到達後30分間保持し、次に電気炉400℃に10分間入れ、陽極酸化20V5分間保持した。これらの処理をした各材料の特性を測定した結果を表1に示した。表から明らかなように、従来のAl用のエッチングでは高純度Al以外の該Al合金では、静電容量が小さくなり、同一組成の該Al合金を本発明のエッチングをすることでAlと同等以上の特性を示した。該Al合金を電極材料として用いるためには、本発明のエッチングが最適である。

【0017】

【表1】

10

20

30

No.	電 極 材 料	静 電 容 量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	静 電 容 量 の バ ラ ツ キ σ	備 考
1	Al : 99.99 %	35.88	1.93	比較例
2	Al : 99.99 % Zr : 0.005 %	25.26	1.56	比較例
3	Al : 97.50 % Zr : 2.00 % Pb : 0.001 %	30.12	2.05	比較例
4	Al : 99.99 % Zr : 0.005 %	37.56	0.82	実施例
5	Al : 97.50 % Zr : 2.00 % Pb : 0.001 %	43.23	0.78	実施例

【0018】

【発明の効果】以上のようにAlと他の弁金属Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, V等のいずれか1種もしくは複数種を含む合金に適合する本発明のコンデンサ材料は、

従来の高純度Alのエッチングに比べ大きな静電容量を安定して得ることが可能であり、コンデンサの歩留まりに大きく貢献し工業的ならびに実用利用価値の大なるものである。